O R S A Y
Série A, N°
N° D'ordre : 147

RELATIONS ENTRE PROPRIETES MAGNETIQUES ET STRUCTURALES DES ARSENIURES DE CHROME, DE MANGANESE ET DE FER.

-

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès Sciences Physique
enregistrée au C. N. R. S. sous le Numéro AO 1206

Laszlo H O L L A N

Soutenue le 23 avril 1966 à la FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

devant le jury :

MM. G. CHAUDRON Président
A. MICHEL } Examinateurs
P. LECOCQ }

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544322_0036

Ann. Chim., t. 1, 1966, p. 437 à 448

MÉMOIRE

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE FACULTÉ DES SCIENCES
91-Orsay

ÉTUDE STRUCTURALE ET MAGNÉTIQUE D'ARSÉNIURES MIXTES M_2As

Par

LASZLO HOLLAN

RÉSUMÉ

Dans cet article nous décrivons d'abord la préparation des composés Fe_2As, Mn_2As, Cr_2As et des solutions solides $(MM')_2As$. L'étude expérimentale qui suit a trait aux propriétés structurales et magnétiques de ces composés. La structure C_{38} qui caractérise les composés binaires, n'est pas conservée dans toutes les solutions solides : dans la lacune de miscibilité entre Fe_2As et Cr_2As se manifeste une phase ternaire de structure C_{22}. Les autres solutions solides présentent un écart important par rapport à la loi de Vegard.

Tous les composés de structure C_{38} sont antiferromagnétiques. Les propriétés et les structures magnétiques sont cependant différentes. Elles sont discutées sur la base de la théorie des champs moléculaires. Une interprétation des propriétés magnétiques au-dessus du point de Néel est tentée. Finalement la comparaison entre les structures C_{22} et C_{38} permet d'illustrer l'influence de l'environnement des atomes métalliques sur les propriétés magnétiques.

ABSTRACT

In this paper, we describe preparation of the compounds Fe_2As, Mn_2As, Cr_2As and their solid solutions. Then we study experimentally structural and magnetic properties of this compounds. The C_{38} structure, which characterize the binary compounds is not conserved on the solid solutions: the Fe_2As-Cr_2As phase diagram exhibits a ternairy phase with the C_{22} structure. In other solid solution the Vegard's law is not followed. All the compounds in the C_{38} structure are antiferromagnetics. Therefore magnetic properties and magnetic structures differ. We discuss there topics on the basis of the molecular field theory. A tentative interpretation is also given for the magnetic properties above the Néel point. From the comparison of the C_{22} and C_{38} structure, the influence of atomic surrounding on the magnetic properties in shown.

INTRODUCTION

Le chrome, le manganèse et le fer donnent deux types d'arséniures M_2As et M_2As. Ces derniers ont attiré l'attention des cristallographes et des spécialistes du magnétisme, car ils présentent la même structure cristalline, avec des propriétés magnétiques différentes Pour comprendre l'origine de ces différences, nous nous sommes proposés une étude de leurs solutions solides.

MASSON et Cie, 120, Bd St-Germain, PARIS (6e)

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

A. — Données bibliographiques

a) Fe_2As présente la structure C_{38}, déterminée par Hägg (1). Les positions atomiques et les paramètres sont donnés par Elander (2). D'abord signalé comme paramagnétique (3), ce composé a vu son antiferromagnétisme mis en évidence par diffraction de neutrons (4), son point de Néel fixé à 50° C et sa structure magnétique déterminée.

b) Mn_2As présente également la structure C_{38} établie par Novotny (5) (6). L'antiferromagnétisme de ce composé a été mis en évidence par Yuzuri (7) qui fixe son point de Néel à 300° C et son moment effectif à 5,2 μ_B/at Mn. L'étude de Austin (8) par diffraction de neutrons permet de déterminer la structure magnétique et de donner des valeurs de moments différents : 2,3 et 2,8 μ_B respectivement pour Mn_I et Mn_{II}.

c) Cr_2As dont la structure C_{38} a été établie par Novotny (9) est également signalée comme étant antiferromagnétique (10). Son point de Néel se situe à 120° C.

d) Aucune phase ternaire n'a été étudiée jusqu'à présent.

B. — Préparation

La préparation des arséniures simples ou mixtes de fer, de manganèse et de chrome est soumise aux impératifs dégagés lors du colloque international des composés semi-métalliques (12), impératifs visant à l'exacte définition chimique et structurale. Toutes les mesures physiques, pour avoir un sens, doivent se faire, on le sait, sur des composés purs, obtenus dans des conditions thermiques précises.

C'est pourquoi nous avons choisi, pour les préparer, la diffusion dans l'état solide des éléments purs à l'état pulvérulent. Cette méthode permet de travailler à des températures relativement basses, ce qui évite les risques d'oxydation, de sublimation d'arsenic, et rend superflu le dosage des éléments dans le composé. Elle est apte à saisir des composés se formant transitoirement et qui se décomposent par élévation de température. La préparation comporte plusieurs étapes :

1° Obtention des éléments de réaction purs et pulvérulents.

2° Diffusion donnant une phase pure homogène.

3° Traitement thermique qui amène la phase sous un état structural bien déterminé.

Obtention des éléments purs et pulvérulents. — Si le fer existe dans le commerce, très pur dans un état de division satisfaisant, il n'en est pas de même des autres éléments utilisés dans cette étude ; le chrome, le manganèse et l'arsenic sont toujours sous forme de gros cristaux. Or, le broyage des grains métalliques risque d'entraîner leur pollution. C'est pourquoi, nous nous sommes tournés vers l'électrolyse sur cathode de mercure pour obtenir en état de haute pureté et pulvérulents, le chrome et le manganèse.

L'arsenic pur en poudre est obtenu à partir du produit Light's de pureté 99,999 par broyage au mortier d'agathe.

Préparation des mélanges. — Les quantités calculées des différents constituants (de l'ordre de 0,5 g) sont pesées à 0,1 mg près. La pesée doit être à la fois précise et rapide car l'arsenic fin s'oxyde vite. Les éléments sont ensuite mélangés au mortier ou à l'aide d'un mélangeur mécanique. Le mélange placé dans un tube en silice est scellé sous vide, après un dégazage à la température ambiante.

Conditions thermiques de préparation. — Nous avons procédé à différents essais de synthèse à diverses températures, ce qui a conduit à fixer la zone favorable entre 850° et 900° C. L'étude aux rayons X de différents échantillons, trempés, au bout de temps de recuits variables montre, que les réactions se font pratiquement en quelques heures, mais pour avoir des réseaux plus parfaits et des produits bien homogènes, il faut prolonger les recuits pendant 5 à 10 jours. Ce recuit est entrecoupé de broyages qui renouvellent les surfaces et facilitent ainsi la réaction.

Contrôle. — Le contrôle des préparations peut se faire par diagrammes X, qui sont volontairement surexposés. L'absence de raies étrangères à celles de la phase désirée indique qu'aucune autre phase n'existe à plus de 0,1 à 1 p. 100. Mais la constante des propriétés magnétiques est le critère le plus sûr de la reproductibilité des opérations de préparation.

C. — Détermination de la susceptibilité magnétique

La méthode employée est celle de Faraday. L'appareil mis au point au laboratoire permet la mesure des susceptibilités de — 196° à 1 000° C avec une erreur

de 0,5 à 3 p. 100 suivant la valeur de la susceptibilité et une imprécision de $\pm$ 2° sur la température.

D. — Étude structurale

Cette étude est effectuée sur des échantillons polycristallins par la méthode Seeman-Bohlin avec, selon les cas, le rayonnement K_α du chrome, du cobalt ou du cuivre. Les diagrammes sont obtenus sur film ou enregistrés au diffractomètre C. G. R. Ces essais permettent l'identification des phases, le calcul des paramètres et la détermination des intensités de raies. La précision sur les paramètres est de 0,002 à 0,005 Å.

CHAPITRE II

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES COMPOSÉS DU TYPE $(MM')_2As$

Nous exposerons dans ce paragraphe les propriétés magnétiques et structurales des phases $(MM')_2As$ telles qu'elles apparaissent à la suite de nos expériences.

1. — Étude structurale des composés Fe_2As, Mn_2As et Cr_2As

L'étude aux rayons X met en évidence pour la teneur de 33,3 p. 100 at As l'existence d'un seul système de raies qui peut être indexé dans le système quadratique C_{38}, avec des valeurs de paramètres peu différentes de celles données dans la bibliographie. Aucun de ces arséniures ne présente d'écart à la composition stœchiométrique : ils correspondent exactement à la formule M_2As. Le tableau I résume les déterminations structurales. Le traitement thermique — trempe ou refroidissement lent — ne modifie ni la structure, ni les paramètres.

Tableau I

Fe_2As	$a = 3{,}62_7$	$c = 5{,}98_1$
Mn_2As	$a = 3{,}76_0$	$c = 6{,}27_8$
Cr_2As	$a = 3{,}59_5$	$c = 6{,}34_4$

2. — Étude magnétique des arséniures Mn_2As et Cr_2As

Les arséniures Mn_2As et Cr_2As se comportent comme des antiferromagnétiques ayant leur point de Néel respectivement à 300 et 165° C ; cependant la susceptibilité ne semble pas tendre vers 0 quand la température augmente, mais vers une valeur limite χ_∞. Ce fait ressort également des courbes en $1/\chi = f(T)$: ce ne sont pas en effet des droites, mais des courbes tournant leur concavité vers l'axe des températures. Au-dessus du point de Néel une loi du type

$$\chi = \chi_\infty + \frac{C}{T - \theta}$$

traduit approximativement des courbes. Pour trouver les valeurs de χ_∞ et de C, nous avons représenté graphiquement les courbes

$$\frac{1}{\chi - \chi_\infty} = f(T)$$

pour des valeurs croissantes de χ_∞.

Dans le cas de Cr_2As, nous obtenons pratiquement une droite pour $\chi_\infty = 300$. Le moment effectif calculé est 1,25 μ_B. En fait, la précision de la méthode permet d'affirmer que χ_∞ est compris entre 330 et 260 u. e. m. c. g. s./at mét. : pour ces valeurs extrêmes, une légère concavité tournée vers le haut ou le bas devient déjà évidente. Les valeurs de moments correspondants sont comprises entre 1,1 et 1,4 μ_B/at Cr. Pour Mn_2As, ces valeurs sont $1\,000 > \chi_\infty > 700$ u. e. s. c. g. s./at Mn avec $1{,}5 < n_{eff.} < 2{,}8$ μ_B.

Le calcul du moment à partir de l'asymptote à haute température des courbes $1/\chi = f(T)$: conduirait à des valeurs notablement plus élevées.

3,5 $\pm$ 1 μB/at Cr dans Cr_2As
6 $\pm$ 1 μB/at Mn dans Mn_2As

3. — Étude magnétique de Fe_2As

Ce composé a été préparé à partir du fer 99,99 p. 100 et d'arsenic 99,995 p. 100. Les mesures magnétiques ont cependant mis en évidence que le composé obtenu pour 33,4 p. 100 at As n'est pas pur. Nous obtenons en effet une courbe de susceptibilité (fig. 1) où une anomalie apparaissant vers 500°-600° C ne peut être expliquée que par la présence de faibles traces d'impuretés ferromagnétiques. En fait, l'arsenic au cours de la préparation absorbe de petites quantités d'oxygène qui font apparaître des traces de FeO. Au cours du refroidissement FeO se décompose en Fe, qui entre dans Fe_2As et Fe_3O_4 qui reste libre. L'introduction de Cr ou Mn en solution solide — même en très faibles quantités — supprime ces particularités. Ces métaux agissent en effet sur FeO, le réduisent et forment Cr_2O_3 ou MnO antiferromagnétiques. La présence de Cr_2O_3

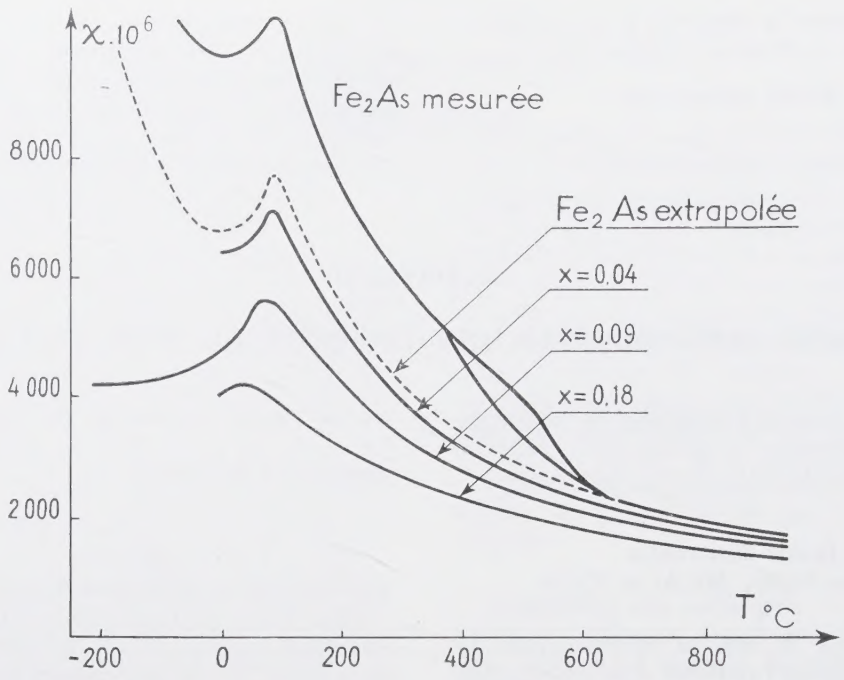

FIG. 1. — *Courbes de susceptibilités de* Fe_2As *et des composés* $(Fe_{1-x}Cr_x)_2As$.

ou MnO à l'état de traces ne change pas les valeurs de susceptibilité. Ces faits étant établis, il devient possible de déduire la courbe $\chi = f(T)$ de Fe_2As pur par extrapolation à $x = 0$ de la susceptibilité des solutions solides $(Fe_{1-x}M_x)_2As$, dans la zone où Fe_3O_4 est ferromagnétique c'est-à-dire jusqu'à 575° C. Au-delà de cette zone, les courbes expérimentales sont exactes puisque la magnétite est paramagnétique.

Ces courbes vérifient la loi de Curie-Weiss et permettent de calculer les valeurs de la susceptibilité en dessous de 575°. Comme la courbe calculée coïncide avec celle déterminée par extrapolation à partir des substitutions ternaires, elle représente assurément la courbe de Fe_2As pur (fig. 1). Nous observons que la susceptibilité commence à décroître, passe par un minimum vers 0° C, puis par un maximum vers 95° C pour diminuer ensuite quand T augmente. Le comportement à partir de 0° C est celui d'un antiferromagnétique dont le point de Néel est à 95° C. Le phénomène qui provoque l'augmentation de la susceptibilité à basse température n'a pas été expliqué.

La susceptibilité au-dessus du point de Néel se représente par la formule

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

avec :

$\theta = 120°$ K
$C = 1,9$ avec $n_{eff.} = 3,9\ \mu$ /at Fe

4. — Étude des solutions solides $(Fe_{1-x}Mn_x)_2As$

L'étude cristallographique des composés $(Fe_{1-x}Mn_x)_2As$ (où $0 < x < 1$), met en évidence la structure quadratique C_{38} pour toute valeur de x. Cependant les paramètres ne suivent pas la loi de Vegard (fig. 2). Nous observons en particulier une brusque augmentation du paramètre c dans le domaine $0,5 < x < 0,75$ alors que a reste constant. Pour les valeurs inférieures de x, c est plus petit que ne le voudrait la loi de Vegard alors qu'il est plus grand pour $x > 0,65$, au regard de la même loi.

L'étude magnétique montre que ces composés sont tous des antiferromagnétiques avec un point de Néel de plus en plus marqué lorsque la composition évolue de Mn_2As à Fe_2As (fig. 3 et 4). Toutes les courbes $\chi = f(T)$ présentent une branche antiferromagnétique, puis le point de Néel passe une branche hyperbolique. Au-dessus du point de Néel, les courbes $1/\chi = f(T)$ ont leur concavité tournée vers l'axe des températures. Le moment effectif par atome métallique, calculé à partir des asymptotes de hautes températures passerait de 3,9 μ_B pour Fe_2As à 5,1 μ_B pour FeMnAs et à environ 6,2 μ_B pour Mn_2As. Au-dessus du point de Néel, ces courbes s'accordent avec une loi de la forme

[1] $$\chi = \chi_\infty + \frac{C}{T - \theta}$$

C et θ diminuent et χ_∞ augmente, quand x augmente. Quand x est compris entre 0,65 et 0,8, la susceptibilité à la température de Néel χ_N passe par un maximum aigu (fig. 5). En même temps, les courbes de susceptibilité sont déformées (fig. 4) et il n'est plus possible d'appliquer la loi (1).

5. — Solutions solides $(Mn_{1-x}Cr_x)_2As$

Les échantillons de composition $(Mn_{1-x}Cr_x)_2As$ (avec $x = 0{,}1,\ 0{,}2,\ \ldots,\ 0{,}9$) ont été préparés avec un très léger défaut d'arsenic (de l'ordre de 1 p. 100 at) car c'était là le seul moyen d'éviter la présence de petites quantités de phases ferromagnétiques (Cr_3As_2, Mn_3As_2).

L'étude cristallographique montre que la structure quadratique C_{38} se conserve tout le long de la substitution. Les paramètres ne suivent pas la loi de Végard. Nous observons en effet sur la figure 6 que c qui a la valeur de $6{,}27_4$ Å pour Mn_2As, commence par diminuer jusqu'à un minimum ($6{,}23_5$ Å) pour $x = 0{,}25$. Par la suite, c augmente avec x jusqu'à atteindre la valeur de 6,344 pour Cr_2As. Le paramètre a varie en sens inverse. Sa valeur passe de $3{,}77_8$ Å (Mn_2As) à 3,792 ($x = 0{,}25$), puis diminue jusqu'à 3,595 (Cr_2As).

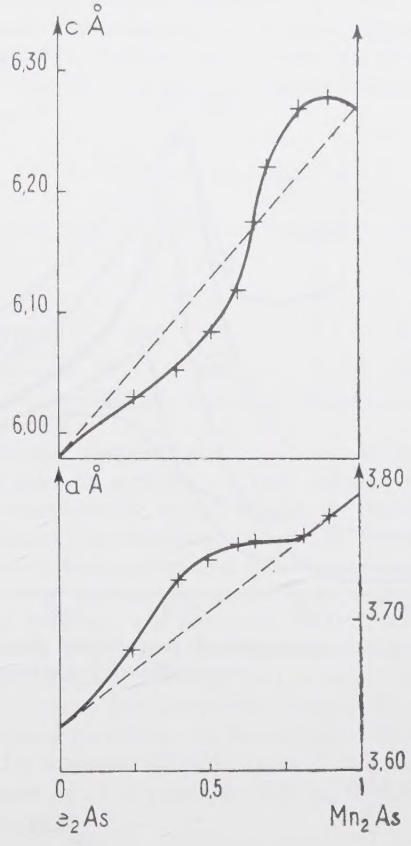

FIG. 2.

FIG. 2. — *Évolution des paramécies dans les solutions solides* $(Fe_{1-x}Mn_x)_2As$.

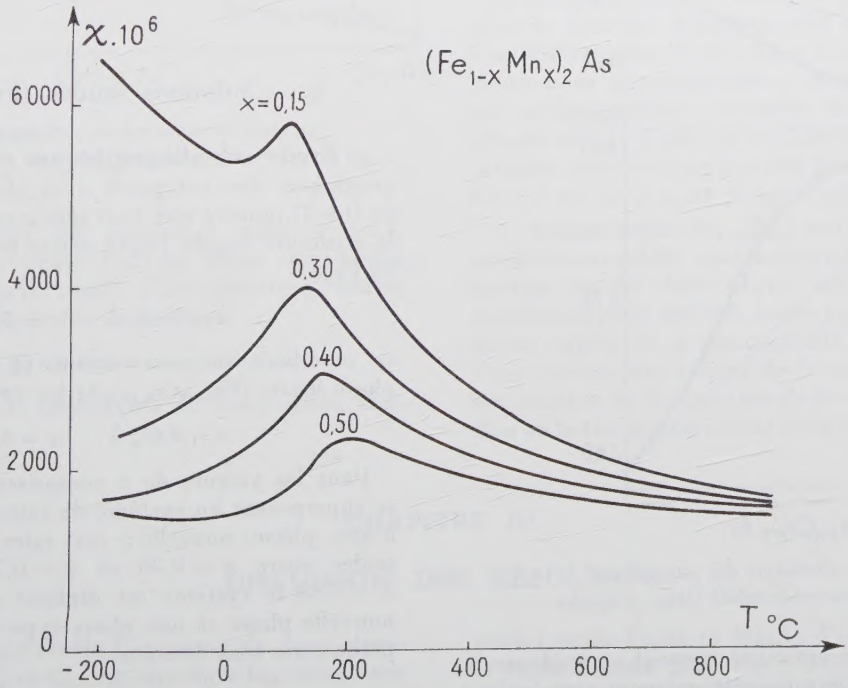

FIG. 3. — *Susceptibilités magnétiques des composés* $(Fe_{1x-}Mn_x)_2As$ *en fonction de la température.*

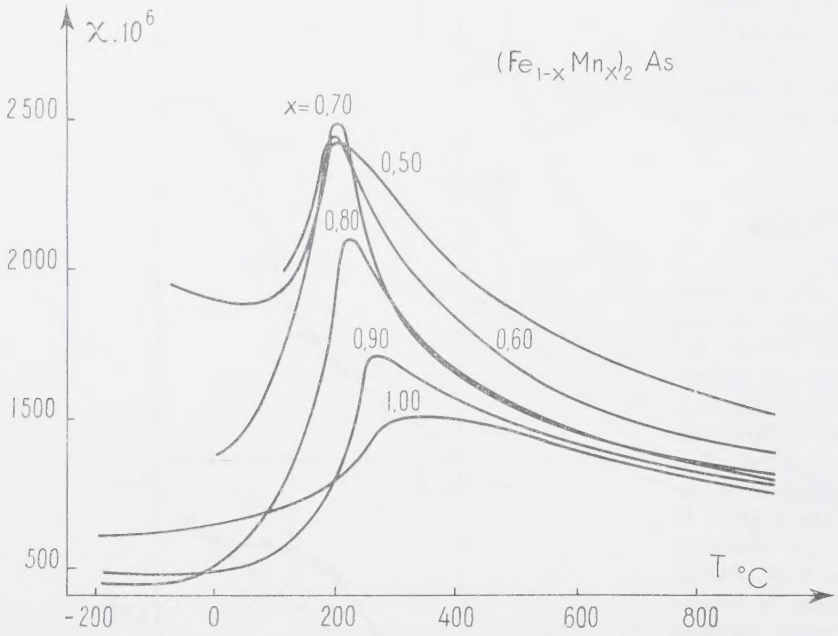

FIG. 4. — *Susceptibilités magnétiques des composés* $(Fe_{1-x}Mn_x)_2As$ *en fonction de la température.*

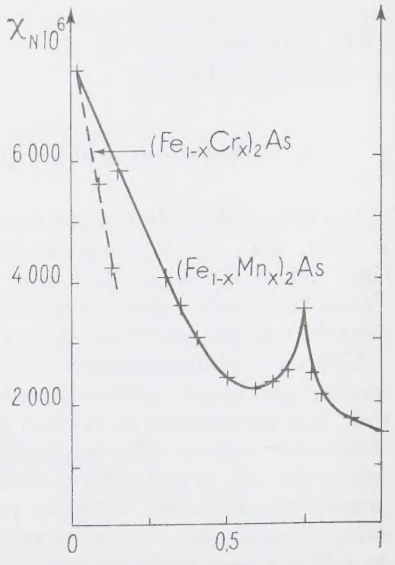

FIG. 5. — *Valeur de la susceptibilité magnétique à la température de Néel en fonction de la substitution.*

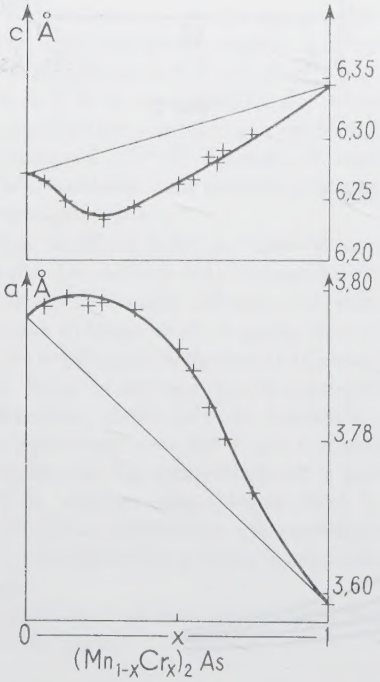

FIG. 6. — *Évolution des paramètres dans la solution acide solide* $(Mn_{1-x}Cr_x)_2As$.

Les courbes de susceptibilité mettent en évidence la permanence de l'antiferromagnétisme pour toute valeur de x. La susceptibilité au point de Néel varie à peu près linéairement avec x ainsi que le moment déduit des asymptotes de haute température des courbes $1/\chi = f(T)$ ou des lois du type (4) : mais à cause de la faible diminution des susceptibilités, les moments ainsi calculés sont peu précis.

6. — Solutions solides $(Fe_{1-x}Cr_x)_2As$

a) **Étude cristallographique.** — L'étude cristallographique des composés $(Fe_{1-x}Cr_x)_2As$ (où x varie de 0 à 1) montre que tant que x reste inférieur à 0,19, la structure C_{38} de Fe_2As existe seule. Les paramètres de Fe_2As

$$a = 3{,}62_8 \text{ Å} \qquad c = 5{,}98_4 \text{ Å}$$

se modifient progressivement et atteignent pour la phase limite $(Fe_{0,82}Cr_{0,18})_2As$ les valeurs :

$$a = 3{,}63_2 \text{ Å} \qquad c = 6{,}01_2 \text{ Å}$$

Pour les valeurs de x comprises entre 0,18 et 0,30 se superposent au système de raies précédent, les raies d'une phase nouvelle ; ces raies nouvelles existent seules entre $x = 0{,}30$ et $x = 0{,}71$. De $x = 0{,}71$ à $x = 0{,}88$ le système est diphasé : il comprend cette nouvelle phase et une phase type Cr_2As (C_{38}) dont les paramètres sont devenus :

$$a' = 3{,}60_6 \text{ Å} \qquad c' = 6{,}30_2 \text{ Å}$$

et qui correspondent à $(Fe_{0,12}Cr_{0,88})_2As$. Enfin, pour x compris entre 0,88 et 1, existe une phase du type C_{38} dont les paramètres évoluent de :

$$a' = 3,60_6 \text{ Å} \qquad c' = 6,30_2 \text{ Å pour } x = 0,88$$

jusqu'à :

$$a = 3,595 \qquad c = 6,344 \text{ pour } x = 1 \ (Cr_2As)$$

Il n'y a pas de continuité entre les phases Fe_2As et Cr_2As. Une phase nouvelle qui tolère de larges écarts de composition a été mis en évidence. Son diagramme est indexable dans le système hexagonal type C_{22} (11). Les paramètres a et c présentent (fig. 7) le premier un

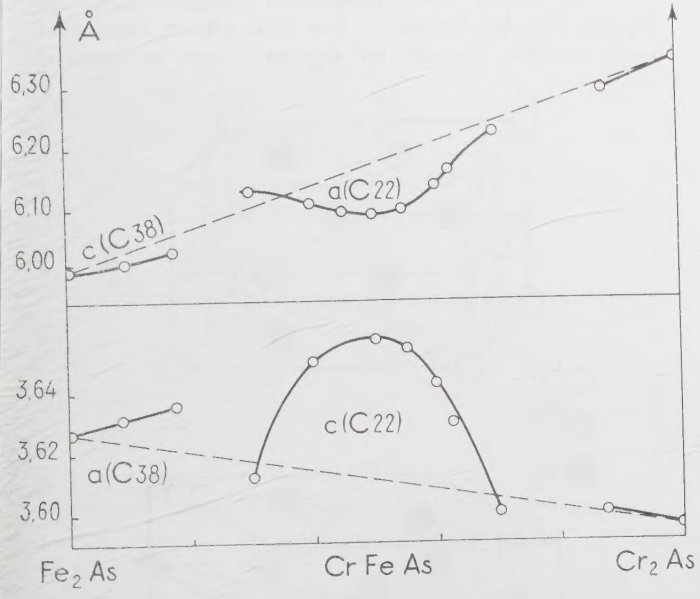

FIG. 7. — *Paramètres et domaines d'existence de la phase* FeCrAs.

minimum, le second un maximum pour $x = 0,5$, c'est-à-dire pour la phase FeCrAs. Nous considérons en conséquence qu'il s'agit d'un arséniure double FeCrAs caractérisé par les paramètres

$$a = 6,095 \pm 0,003 \text{ Å} \qquad c = 3,658 \text{ Å}$$

qui admet des écarts importants de composition stœchiométrique.

Nous avons préparé également d'autres composés de la même structure C_{22} en remplaçant l'arsenic par des métalloïdes voisins. Les paramètres mesurés pour quelques-uns de ces composés sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

	a (Å)	c (Å)
$Fe_3Cr_3As_2Si$	$6,08_1$	$3,65_3$
$Fe_3Cr_3As_2Ge$	$6,11_0$	3,65
$Fe_3Cr_3As_2Ga$	$6,15_8$	$3,60_8$

b) **Étude magnétique.** — α) **Solution solide $(Fe_{1-x}Cr_x)_2As$ ($x \leqslant 0,18$).** — Les courbes de susceptibilité représentées sur la figure 1 témoignent du comportement antiferromagnétique de toutes les solutions solides dans ce domaine. L'introduction du chrome entraîne une diminution rapide de la susceptibilité χ_N au point de Néel, qui passe de 7 900 u. e. s. c. g. s. à 4 140 pour $(Fe_{0,82}Cr_{0,18})_2As$. En même temps, la température de Néel, s'abaisse de 95° C à 40° C. Les courbes $1/\chi = f(T)$ pour les différentes valeurs de x sont des droites quasi parallèles ; la loi de Curie-Weiss est bien suivie. Le moment effectif rapporté à l'atome métallique varie peu : il passe de 3,85 μ_B (Fe_2As) à 3,78 $(Fe_{0,82}Ce_{0,18})_2As$.

β) **Phase FeCrAs.** — Toutes les phases qui se trouvent dans le domaine d'homogénéité de la phase FeCrAs, c'est-à-dire pour $0,29 < x < 0,70$, sont paramagnétiques : un paramagnétisme variable se superpose à un paramagnétisme constant de Pauli. Le moment effectif déduit d'une loi de Curie-Weiss n'acquiert une certaine précicion que pour les termes les plus riches en fer : il est de 3 μ_B/at M pour la phase $(Fe_{0,7}Cr_{0,3})_2As$.

γ) **Solution solide $(Cr_{1-y}Fe_y)_2As$ ($y \leqslant 0,12$).** — Toutes ces solutions solides sont antiferromagnétiques. L'introduction du fer dans Cr_2As entraîne une diminution sensible du point de Néel, accompagnée par une augmentation rapide de la susceptibilité à cette température. Pour chacun des termes de la solution solide, l'allure des courbes de la variation de la susceptibilité en fonction de la température reste comparable à celle de Cr_2As.

CHAPITRE III

DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'étude précédente révèle l'existence de deux structures différentes C_{38} et C_{22}. La structure C_{38} caractérise les phases binaires Fe_2As, Mn_2As et Cr_2As, les solutions solides entre Fe_2As et Mn_2As d'une part, entre Mn_2As et Cr_2As d'autre part. Par contre, les solutions solides de substitution du chrome par le fer dans Cr_2As et du

fer par le chrome dans Fe_2As sont limitées : dans la lacune de miscibilité se manifeste une phase ternaire de structure C_{22}.

Notre discussion se fera en deux temps. Seront examinées d'abord les caractéristiques des composés de structure C_{38}, essentiellement du point de vue magnétique, puis nous comparerons du point de vue cristallographique et magnétique les deux structures C_{38} et C_{22}.

1. — Discussion des structures antiferromagnétiques

a) **Rappel de notions classiques d'antiferromagnétisme.** — Dans le domaine antiferromagnétique nous supposons que l'action des voisins d'un atome est équivalente à la somme $\vec{h_a}$ de deux champs moléculaires, le premier provenant de l'action des voisins appartenant au même sous-réseau et proportionnel au moment magnetique moyen de ces atomes, le deuxième provenant de l'action des atomes appartenant au sous-réseau opposé. Nous écrivons ainsi $\vec{h_a}$ sous la forme :

$$\vec{h_a} = \frac{n}{2}(\alpha\vec{J_a} - \vec{J_b}). \qquad [1]$$

La constante n est appelée coefficient du champ moléculaire. Le facteur α est également une constante, il caractérise l'importance relative de l'influence des deux sous-réseaux sur l'atome.

Le calcul de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température conduit à l'expression

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{n}{2}(1 - \alpha). \qquad [2]$$

C'est la loi classique du paramagnétisme à champ moléculaire de Weiss. $1/\chi = f(T)$ est une droite qui coupe l'axe des températures en un point θ tel que :

$$\theta_a = -\frac{nC}{2}(1 - \alpha). \qquad [3]$$

La température de Néel θ_N est déterminée par la relation :

$$\theta_N = \frac{nC}{2}(1 + \alpha). \qquad [4]$$

où C est la constante de Curie et n, le coefficient de champ moléculaire.

A la température de Néel la susceptibilité χ_N est :

$$\frac{1}{\chi_N} = n. \qquad [5]$$

Puisque n est connu, il est avantageux de discuter les variations de la quantité :

$$\frac{\theta_N}{n} = \frac{C}{2}(1 + \alpha). \qquad [6]$$

Or, d'après la formule [1] qui le définit, le coefficient α caractérise en quelque sorte, les interactions entre sous-réseaux. Une valeur importante de α signifie une forte interaction entre les atomes du même sous-réseau, l'influence de l'autre sous-réseau étant faible.

En observant les variations de la quantité $\frac{\theta_N}{n}$, nous aurons des renseignements concernant les interactions entre les sous-réseaux. Dans le domaine antiferromagnétique, nous discuterons nos résultats expérimentaux essentiellement suivant les équations [1] [2] [5] et [6], en comparaison avec nos connaissances sur la structure cristalline et magnétique.

b) **Discussion des propriétés magnétiques de Fe_2As, Mn_2As, Cr_2As.** — Ces trois phases appartiennent au type C_{38} qui est représenté sur la figure 8.

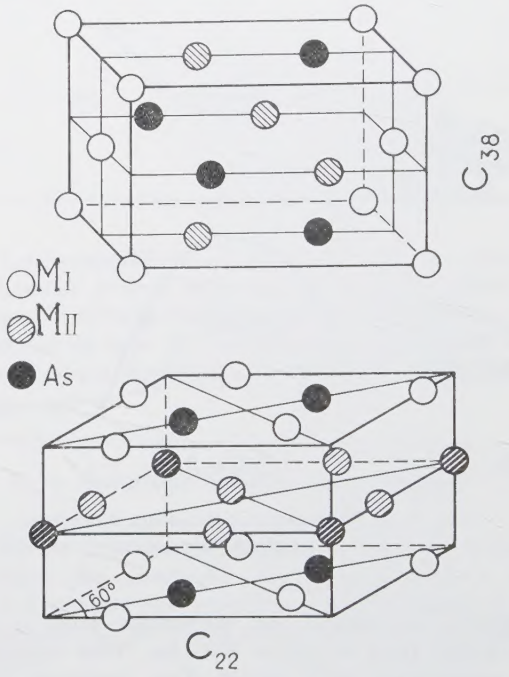

FIG. 8. — *Légende :* ○ M_I. ▨ M_{II}. ● As.

Il existe deux sortes d'atomes métalliques en nombre égal dénommés M_I et M_{II}. Ces atomes sont disposés de telle manière, que la structure peut être considérée comme formée d'une succession de plans, perpendiculaires à l'axe quaternaire, dans l'ordre :

$$M_{IIb}M_IM_{IIa} - M_{IIb}M_IM_{IIa} \text{ etc.}$$

Dans tous ces composés les distances sont par ordre de grandeur croissante : M_I-M_I, M_I-M_{II}, M_{II}-M_{II} (tableau III).

TABLEAU III

Structure C_{38}					Structure C_{22} FeCrAs		
Nature de l'atome	Voisins	Distances			Nature de l'atome	Voisins	Distances
		Cr_2As	Mn_2As	Fe_2As			
M_I	4 As	2,46	2,43	2,41	M_I	2 As_I	2,32
						2 As_{II}	2,37$_5$
	4 M_I	2,54	2,55	2,56		2 M_I	2,63
	4 M_{II}	2,77	2,70	2,68		4 M_I	2,79
						2 M_{II}	2,84
M_{II}	1 As	2,53	2,47	2,42$_5$	M_{II}	1 As_{II}	2,46
	4 As	2,58	2,59	2,60		4 As_I	2,56
						2 M_I	2,76
	4 M_I	2,77	2,73	2,68		4 M_I	2,84
	4 M_{II}	3,31	3,27	3,25		2 M_{II}	− 3,10
As	4 M_I	2,46	2,43	2,41	As_I	3 M_I	2,32
	1 M_{II}	2,53	2,48	2,42		6 M_{II}	2,56
	4 M_{II}	2,58	2,59	2,60	As_{II}	6 M_I	2,375
						3 M_{II}	2,46

Les structures magnétiques de Fe_2As et de Mn_2As, établies par diffraction de neutrons, et celle que nous supposons pour Cr_2As, sont représentées sur la figure 9. Le tableau IV résume les résultats de nos essais magnétiques.

TABLEAU IV

Composé \ Caractéristique	$1/\chi_N = n$	θ_N° C	$\theta_{N/n} = \frac{C}{2}(1+\alpha)$
Cr_2As	1 370	150°	0,31
Mn_2As	660	300°	0,87
Fe_2As	130	95°	2,90

Ces résultats montrent que lorsque le numéro atomique augmente la valeur de n diminue, le rapport $\frac{\theta_N}{n}$ augmente alors que la température des points de Néel passe par un maximum pour Mn_2As. D'après la structure électronique des trois métaux Cr, Mn, Fe, on peut penser que la constante de Curie C est maximum pour Mn_2As. Le coefficient α augmente fortement entre Mn_2As et Fe_2As : il semble qu'il doive en être ainsi entre Cr_2As et Mn_2As.

Or, en examinant la structure magnétique (fig. 9), nous pouvons considérer que les interactions négatives entre les plans M_{II} qui assurent l'antiferromagné-

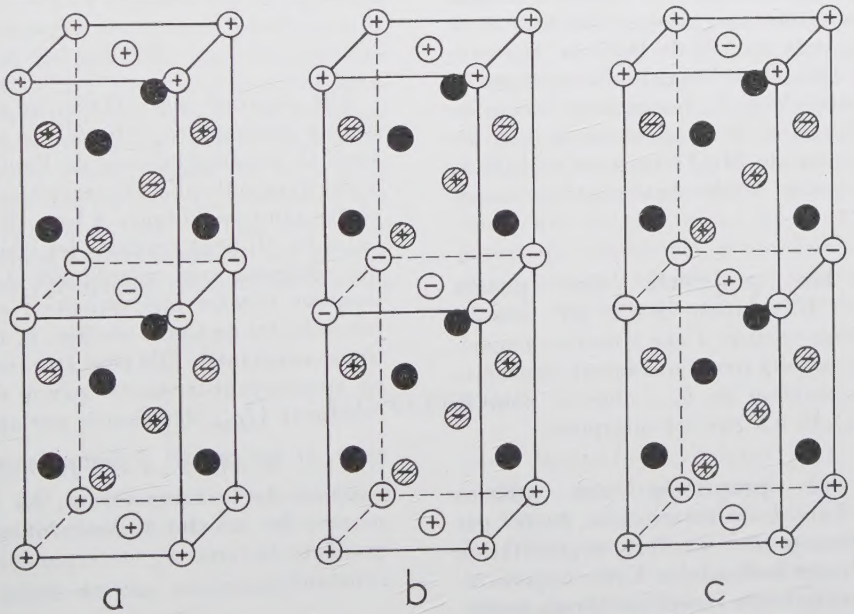

FIG. 9. — *Structures magnétiques de :*

a) Fe_2As ○ M_I. *b*) MnAs ⓜ M_{II}. *c*) Cr_2As ● As.

tisme ne varient pas fortement d'une structure magnétique à l'autre. Mais d'après [1] et [4], c'est surtout l'augmentation des interactions dans le même sous-réseau, constitué ici par 3 plans, M_{IIa}, M_I, M_{IIb}, qui entraîne l'augmentation de α. Une telle augmentation paraît logique, et apporte un argument supplémentaire en faveur de l'existence de la structure hypothétique de Cr_2As dans laquelle la résultante des spins dans les plans M_I devrait être nulle.

Le rapport $\theta_{N/n} = \theta_N\chi_N = C/2(1 + \alpha)$ apparaît donc comme une grandeur significative. Dans le cas présent mettent en évidence l'évolution des structures magnétiques.

c) **Discussion des propriétés des phases $(Fe_{1-x}Mn_x)_2As$.** — La figure 7 montre que $1/\chi_N$ passe par un maximum relatif pour $x = 0{,}5$, et un minimum assez marqué pour $x = 0{,}75$. D'autre part n augmente rapidement quand le manganèse se substitue au fer dans Fe_2As. Le maximum de n pour $x = 0{,}5$ semble témoigner qu'un ordre s'est établi entre Mn et Fe ; les plans M_I seraient occupés par un type d'atomes métalliques et les plans M_{II} par l'autre. Les techniques des rayons X se révèlent impuissantes pour la mise en évidence de cette occupation préférentielle, car les facteurs de diffusion atomique sont trop proches.

La valeur de n et de $\theta_{N/n}$ semblerait indiquer, que la structure magnétique de FeMnAs est plus proche de celle de Mn_2As que de celle de Fe_2As. Le minimum de n pour $x = 0{,}75$ signifie que le composé $Fe_{0,25}Mn_{0,75})_2As$ a une structure magnétique encore différente. En même temps α est maximum, donc les interactions entre les plans M_{II} sont faibles. On doit penser à une organisation magnétique différente à la fois de celle de Mn_2As et de celle de MnFeAs. Les anomalies par rapport à la loi de Vegard, observées sur la courbes des paramètres (fig. 2), témoignent encore en faveur de ces déductions. Il apparaît ainsi que les structures magnétiques de Mn_3FeAs_2 et de MnFeAs sont particulières : une étude aux neutrons serait nécessaire.

d) **Discussion des propriétés des phases $(Mn_{1-x}Cr_x)_2As$.** — L'évolution de n est presque linéaire : il y a passage continu d'une structure magnétique à l'autre, que ces deux structures soient identiques ou non. Un faible maxima de $\theta_{N/n}$ observé pour le composé $(Cr_{0,9}Mn_{0,1})_2As$ n'a pas été interprété.

e) **Discussion des propriétés des phases $(Fe_{1-x}Cr_x)_2As$.** — Lors de la substitution du fer par le chrome dans Fe_2As se produit une forte augmentation du coefficient du champ moléculaire. Cette augmentation est bien plus forte que celle causée par le manganèse. La structure magnétique de la solution solide est certainement différente. La diminution rapide des $\theta_{N/n}$ qui se produit en même temps signifie d'après les formules [1] et [6] que ce sont surtout les interactions dans les sous-réseaux couplés antiparallèlement qui diminuent. Le couplage positif M_{IIa}, M_I, M_{IIb} entre atomes de fer est donc fortement affecté par l'introduction du chrome. Ces deux déductions sont en accord avec les renseignements fournis par les courbes de susceptibilités.

La substitution du fer dans Cr_2As entraîne une diminution de n, mais cette diminution est identique à celle qu'entraîne la substitution du manganèse. La structure magnétique de ces deux solutions solides serait la même.

f) **Discussion des propriétés au-dessus du point de Néel.** — La loi :

$$1/\chi = \frac{T}{C} + \frac{n}{2}(1 - \alpha). \qquad [7]$$

devrait caractériser le comportement des corps antiferromagnétiques dans le domaine paramagnétique au-dessus du point de Néel. L'expérience montre qu'il n'en est pas toujours ainsi.

En supposant dans chaque sous-réseau la présence de deux types d'atomes de moments magnétiques différents, couplés antiparallèlement, nous pouvons établir une loi analogue aux ferrimagnétiques, loi de la forme :

$$1/\chi = \frac{T}{C} + \theta_a - \frac{\sigma}{T - \theta_b}. \qquad [8]$$

Une autre loi, plus empirique peut être mise sous la forme :

$$\chi = \chi_\infty + \frac{C}{T - \theta}. \qquad [9]$$

Elle exprime alors l'idée, qu'au paramagnétisme à champ moléculaire s'ajoute un paramagnétisme constant. Ce paramagnétisme de Pauli est dû à la présence d'électrons collectifs, et caractérise de nombreux métaux et des semi-métalliques à base de Cr, V, Co.

La loi [9] peut traduire les courbes de susceptibilité des composés semi-métalliques dont la structure électronique montre une transition entre les électrons 3*d* localisés (loi de Curie vérifiée) et collectifs (paramagnétiques constants). Elle peut être trouvée graphiquement, en soustrayant à toute valeur de $1/\chi$ une quantité constante $1/\chi_{oo}$, déterminée par approximations successives, et qui permet d'aligner les valeurs de $\frac{1}{\chi - \chi_\infty}$ en fonction de la température. La droite ainsi obtenue permet de calculer le moment effectif, et l'ordre de grandeur du terme x_∞ correspondant au paramagnétisme constant.

g) **Essai d'interprétation.** — Nous constatons sur les courbes $1/x = f(T)$ que les prévisions théoriques

établies sur la base du champ moléculaire dans le paragraphe précédent sont dans l'ensemble qualitativement vérifiées. Ainsi Cr_2As, Mn_2As et presque tous les ternaires présentent des courbes de $1/\chi = f(T)$ fortement incurvées vers l'axe des températures, qui tendent vers une asymptote à haute température : la loi représentative serait du type [8] ou [9].

Par contre, Fe_2As et les solutions solides $(Fe_{1-x}Cr_x)_2As$ suivent une loi du type [7]. La différence peut être expliquée par celle qui existe entre les structures magnétiques. En effet, dans le premier groupe il y a opposition des spins avec compensation imparfaite dans les sous-réseaux (comme dans les ferrimagnétiques), et dans le deuxième groupe, dans chaque sous-réseau, les spins ont la même direction (comme dans les ferromagnétiques).

Les valeurs des moments apportent un critère plus sérieux. Pour Fe_2As et les solutions solides $(Fe_{1-x}Cr_x)_2As$, nous trouvons des valeurs de moments effectifs — calculés à partir des constantes de Curie — qui sont compatibles avec les structures électroniques habituelles. Par contre, pour les composés qui semblent suivre une loi du type [8] les moments estimés à partir des asymptotes donnent des valeurs trop fortes. Ainsi pour Mn_2As, $n_{eff.}$ est de l'ordre de 5 à 6 μ_B et pour Cr_2As de 3,6 μ_B, valeurs qui ne peuvent être expliquées. De plus, le moment trouvé pour Mn_2As par diffraction de neutrons (3,6 et 3,7 μ_B) apporte une contradiction évidente. Les moments estimés à partir de la loi expérimentale [9] paraissent plus plausibles.

h) **Comparaison des phases C_{22} — C_{38}.** — La figure 8 représente les deux structures C_{38} et C_{22}. Dans la structure C_{38} on distingue des atomes métalliques M_I et M_{II} d'entourage et de situation cristallographique différente (tableau III). Tous les « arsenic » sont identiques. Dans la phase C_{22}, les métaux se trouvent également dans deux sites cristallographiques différents, mais il y a deux types d'arsenic, jouant des rôles différents. Ce fait explique l'apparition de composés tels que $Fe_3Cr_3As_2Ge$, $Fe_3Cr_3As_2Si$, etc. Si l'on représente pour les deux structures l'environnement des atomes métalliques dans l'espace, l'analogie géométrique devient évidente.

L'apparition de la structure C_{22} peut être expliquée par la plus grande différence qui existe entre les sites M_I et M_{II} dans cette structure (tableau III). Il y a alors occupation préférentielle ou totale d'un des sites par le fer et de l'autre par le chrome. Le passage des paramètres par un maximum ou minimum pour une proportion $Fe/Cr = 1$, c'est-à-dire pour FeGrAs, confirme cette hypothèse. Cette organisation ne peut malheureusement pas être mise en évidence par rayons X à cause de la valeur trop proche des facteurs de diffusion atomiques du fer et du chrome.

D'autre part, dans la structure C_{38} existent des plans de forte intensité en atomes métalliques qui sont situés à courte distance les uns des autres (fig. 10). Par conséquent, un ordre magnétique à grande distance tel que celui de l'antiferromagnétisme est possible. Par contre, dans la structure C_{22}, les atomes métalliques sont groupés par trois dans les plans de base à une distance de 2,63 Å, chaque groupe de trois étant séparé des autres par une distance plus grande (3,75 Å) (fig. 10). Il en est de même, bien qu'avec des distances plus grandes, dans les plans 002. Il semble que les interactions entre spins puissent être fortes à l'intérieur d'un groupe de trois atomes, et plus faible de groupe à groupe, et ne peuvent entraîner un ordre à grande distance, ce qui expliquerait les propriétés paramagnétiques.

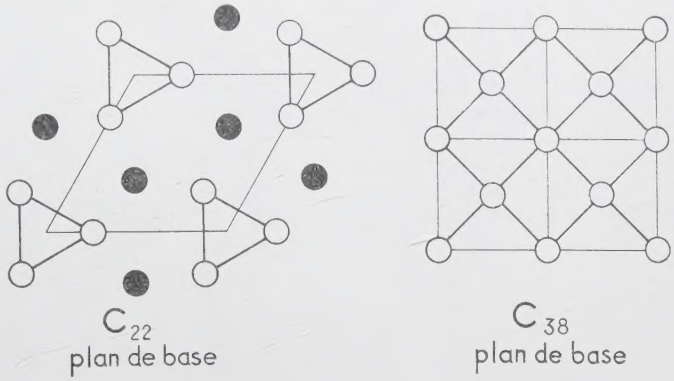

FIG. 10.

CONCLUSIONS

Les conclusions ont trait aux structures et aux propriétés magnétiques des arséniures de formule M_2As (M = Cr, Mn, Fe), et à leurs solutions solides.

1. — Au point de vue structural

Les trois arséniures Cr_2As, Mn_2As et Fe_2As ont tous la structure C_{38}. Les arséniures Fe_2As-Mn_2As d'une part, Mn_2As-Cr_2As d'autre part, donnent une série continue de solutions solides de structure C_{38}. La loi de Vegard n'est cependant pas vérifiée, fait qui reflète les différences d'interactions magnétiques entre atomes. Le passage de Fe_2As à Cr_2As est caractérisé par une lacune de miscibilité et par l'apparition d'un composé ternaire FeCrAs de structure C_{22}. L'étude de l'environnement des atomes métalliques et non metalliques

révèle une analogie, non évidente à première vue, entre ces deux structures.

2. — Au point de vue magnétique

Les courbes de susceptibilité témoignent du comportement antiferromagnétique de tous ces composés à l'exception de FeCrAs. Les propriétés magnétiques sont cependant différentes ; elles ont été discutée sur la base de la théorie des champs moléculaires. La différence de nature entre les propriétés magnétiques de la structure C_{38} et C_{22} s explique par les interactions métalliques différentes dans ces deux structures.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. HÄGG. — *Z. Krist.*, 1928, A **68**, 470.
(2) M. ELANDER, G. HAGG et A. WESTGREN. — *Arkiv. Kemi. Min. Geol.*, 1936, **12** B, nº 1.
(3) H. SAVAMURA et T. MORI. — *Mem. Fac. Engen. Kyoto*, 1954, **16**, 182.
(4) H. KATSURAKI et K. SUZUKI. — *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**, 1094.
(5) H. NOVOTNY et F. HALLA. — *Z. Phys. Chem.*, 1937, B **36**, 322.
(6) H. NOVOTNY et G. GLATZL. — *Mh. Chem.*, 1951, **82**, 720.
(7) M. YUZURY et M. YAMADA. — *J. Phys. Soc. Japan* 1960, **15**, 1845.
(8) A. E. AUSTIN et E. ADELSON. — *J. Appl. Phys.*, 1962, **33**, suppl. 3, 1356.
(9) H. NOVOTNY et O. ARSTAD. — *Z. Phys. Chem.*, 1938, B **38**, 461.
(10) M. YUZURI. — *J. Phys. Soc. Japan.*, 1960, **15**, 2007.
(11) L. HOLLAU et P. LECOCQ. — *C. R.*, 1965, **260**, 6616.
(12) Colloque international du C. N. R. S. sur les dérivés semi-métallurgiques, septembre 1965.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. — LAVAL